第36卷 第2期 中国腐蚀与防护学报 Vol.36 No.2
2016年4月 Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection Apr. 2016

几种高熵合金在核电高温高压水中的腐蚀行为研究

向 超[1,2] 王家贞[1] 付华萌[3] 韩恩厚[1] 张海峰[3] 王俭秋[1] 张志明[1]

1. 中国科学院金属研究所 中国科学院核用材料与安全评价重点实验室 沈阳 110016;
2. 东北大学材料与冶金学院 沈阳 110004;
3. 中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家 (联合) 实验室 沈阳 110016

摘要: 通过电弧炉熔炼制备了3种不同成分的高熵合金$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$，$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$和TaNbHfZrTi。并通过XRD和SEM等方法对以上几种材料的相结构、微观组织和化学成分进行分析。以核电站中商用690TT合金作为对比材料，采用高温电化学手段研究了这3种高熵合金在高温高压水中的再钝化动力学参数。结果表明，$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$，$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$和TaNbHfZrTi 3种合金均由单一相组成，$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$为fcc结构，$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$和TaNbHfZrTi为bcc结构。$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$合金铸态组织为枝晶结构，枝晶为富Cr和富Fe相，枝晶间相为富Ni和富Ti相。$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$合金的晶粒内部和晶界处存在较小的成分差异。TaNbHfZrTi合金铸态组织为枝晶结构，枝晶为富Ta和富Nb相，枝晶间相为富Hf，富Zr和富Ti相。$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$，$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$，TaNbHfZrTi和690TT合金在高温高压水中再钝化速率由快到慢的顺序为：TaNbHfZrTi＞$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$＞690TT＞$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$。

关键词: 高熵合金 高温高压水 腐蚀 再钝化

中图分类号: TG172.82 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537(2016)02-0107-06

Corrosion Behavior of Several High-entropy Alloys in High Temperature High Pressure Water

XIANG Chao[1,2], WANG Jiazhen[1], FU Huameng[3], HAN En-Hou[1], ZHANG Haifeng[3], WANG Jianqiu[1], ZHANG Zhiming[1]

1. Key Laboratory of Nuclear Materials and Safety Assessment, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;
2. School of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;
3. Shenyang National Laboratory for Materials Science, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

Abstract: Three high- entropy alloys $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$, $AlCoCrFeNiSi_{0.1}$ and TaNbHfZrTi were prepared by arc melting. Their phase structure, microstructure and chemical composition were studied by means of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). A commercial alloy 690TT was used as the contrast material. The repassivation kinetics of the three high entropy alloys in high temperature pressurized water was investigated by means of electrochemical test. The results show that $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$, $AlCoCrFeNiSi_{0.1}$ and TaNbHfZrTi high entropy alloys are all composed of single phase. The crystallographic structure of $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ al-

定稿日期: 2016-03-04
作者简介: 向超，男，1989年生，硕士生
通讯作者: 韩恩厚，E-mail: ehhan@imr.ac.cn，研究方向为材料腐蚀机理、腐蚀控制技术和腐蚀损伤定量表征方法研究与应用
DOI: 10.11902/1005.4537.2016.024

loy is fcc, while that of the alloys $AlCoCrFeNiSi_{0.1}$ and TaNbHfZrTi is bcc. The SEM results show that the $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ alloy showed a typical dendritic microstructure, of which the dendrite riches in Cr and Fe, but the interdendrite zone riches in Ti and Ni. There is no obvious element segregation observed in the $AlCoCrFeNiSi_{0.1}$ alloy. The TaNbHfZrTi alloy also exhibited a dendritic microstucture, of which the dendrite riches in Ta and Nb, and the interdendrite zone riches in Hf, Zr and Ti. The repassivation rates of these four alloys in high-temperature pressurized water may be ranked as the following sequence: TaNbHfZrTi＞$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$＞690TT＞$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$.

Key words: high-entropy alloy, high temperature high pressure water, corrosion, repassivation

1 前言

一直以来，传统的合金设计主要基于一个或两个主要的主元，比如以Fe为主的钢铁材料、以Al为主的铝合金、以Ti为主的钛合金以及以Ni为主的超合金等。同时在合金化过程中添加少量的其它合金元素以提高合金的综合性能[1]。从传统的合金发展经验来看，添加少量的合金元素可以改善合金的性能，但是过多的合金元素会导致很多化合物的出现，恶化合金的性能，同时也为材料的组织和成分分析带来困难[2]。

上世纪90年代，Yeh等[1]在传统合金设计的基础上提出了多主元高熵合金的设计理念。这类新型的合金具有硬度高、压缩强度高、耐磨损、抗氧化和良好的热稳定性[3]。高熵合金是指材料至少由5种及以上的主元构成，每种元素的原子分数大于5%，但是不超过35%的合金。

目前的研究主要集中于高熵合金的制备及力学性能研究，而关于高熵合金的腐蚀行为研究却相对较少。Chen等[4]比较了$Cu_{0.5}NiAlCoCrFeSi$高熵合金和304不锈钢在不同浓度的NaCl溶液，H_2SO_4溶液以及二者的混合溶液中的常温电化学腐蚀行为，发现$Cu_{0.5}NiAlCoCrFeSi$高熵合金比304不锈钢具有更好的耐均匀腐蚀能力，但是在含Cl^-介质中304不锈钢的耐点蚀能力虽差但优于高熵合金，且该高熵合金和304不锈钢在不含Cl^-的介质中对点蚀不敏感。Hsu等[5]研究了$FeCoNiCrCu_x$在3.5%NaCl溶液中的常温腐蚀行为，发现随着Cu含量的增加，会恶化合金的耐腐蚀性能，这可能是由于贫Cu的枝晶和富Cu的枝晶间区形成腐蚀微电池，造成了枝晶间的优先腐蚀。Chou等[6]研究了不同Mo含量对$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_x$高熵合金在0.5 mol/L H_2SO_4、1 mol/L NaOH和1 mol/L NaCl溶液中的腐蚀行为，发现在0.5 mol/L H_2SO_4和1 mol/L NaOH溶液中，不含Mo的合金具有更好的耐均匀腐蚀性能。在含有Cl^-的介质中，含Mo的合金有更好的耐局部腐蚀性能。Liu等[7]研究了不同Al含量的$Al_xCoCrFeNi$高熵合金在超临界水中的腐蚀行为，发现在合金表面形成的氧化膜为两层结构，其中外层为Fe_3O_4，内层为$FeCr_2O_4$。相比HR3C耐热钢，$Al_xCoCrFeNi$高熵合金形成的氧化膜更薄，氧化物颗粒尺寸更小，说明$Al_xCoCrFeNi$高熵合金在超临界水中具有更好的耐腐蚀性能。与传统材料相比，高熵合金具有更好的性能，具有广阔的应用前景。

目前在压水堆核电站中，在核电一、二回路高温高压水环境中应用的主要是镍基、铁基以及锆基等常规结构材料，关于高熵合金在模拟核电高温高压水环境中的腐蚀研究鲜有报道。本文采用3种典型的高熵合金$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$，$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$和TaNbHfZrTi，并与核电站蒸汽发生器管材商用690TT合金的腐蚀性能进行对比研究，探索高熵合金在核电高温高压水环境中的应用。核电材料在核电站高温高压水中腐蚀的本质实际上是电化学过程[8]，因此本文通过高温高压水原位电化学方法研究了这3种高熵合金和690 TT合金在核电高温高压水中的腐蚀行为，并对几种合金腐蚀行为的差异进行了比较。

2 实验方法

2.1 实验材料

$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$和$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$高熵合金采用纯度均大于99.95%的纯Al，Co，Cr，Fe，Ni，Ti，Mo和Si为原料，TaNbHfZrTi高熵合金采用纯度均大于99.95%的纯Ta，Nb，Hf，Zr和Ti为原料。按照合金各自的成分进行配料，在高纯Ar气保护下通过WCE 300型钨极磁控电弧炉熔炼合金。每种合金反复熔炼4次以保证成分均匀。熔炼后的合金用电火花线切割成10 mm×10 mm×2 mm的薄片用于显微结构分析和高温电化学实验。采用XPert PRO型X射线衍射仪 (XRD) 分析合金的相结构，2θ范围为20°~120°。采用ESEM XL30 FEI扫描电镜 (SEM) 观察合金的微观组织形貌，并用自带能谱仪

(EDX) 对合金成分进行半定量分析。SEM观察前，$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$合金和$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$合金在王水中浸蚀10 s，然后用去离子水和酒精清洗，干燥。TaNbHfZrTi合金机械抛光至1 μm，用去离子水和酒精清洗，干燥。690TT合金为美国电力研究院(EPRI) 提供的商用蒸汽发生器传热管，其化学成分(质量分数，%) 为：Cr 29.02，Fe 10.28，Mn 0.30，Ti 0.33，S 0.001，P 0.009，C 0.018，N 0.0234，Si 0.31，Cu 0.01，Co 0.015，Al 0.16，Ni余量。

2.2 电化学测量

电化学样品均浸泡在模拟核电站一回路水化学环境下，具体成分为1500 mg/kg B，2.3 mg/kg Li。实验采用水化学参数及温度可以实时监测和控制的循环回路，该水循环回路中的溶解氧含量 (DO) 为100 μg/kg，实验温度和压力分别为300 ℃和10.0 MPa。

为了快速评价4种材料在核电高温高压水中的腐蚀性能，本工作采用高温高压水原位快速划伤电极系统[8]对比研究4种材料的再钝化行为。在测量暂态电流之前首先在恒电位模式下预极化样品600 s，滑头采用高纯Al_2O_3陶瓷 (99.999%)，划伤速度和划伤时间分别为2 m/s和0.01 s。待划伤样品浸泡时间满24 h后，采用Gamry Reference 600电化学工作站测量动电位极化曲线和划伤过程中的暂态电流。暂态电流的测量频率为1000 Hz。电化学测量采用三电极体系：试样为工作电极，Pt电极为辅助电极和参比电极，外置的Ag/AgCl (0.1mol/L KCl) 压力平衡固态电极为参比电极。动电位极化曲线测量范围为开路电位以下0.03 V至开路电位以上2.0 V，扫描速率为0.5 mV/s。

在本工作中所有电位均已通过下式转换为标准氢电位 (SHE)[9]：

$$E_{\text{SHE}} = E_{\text{obs}} + 0.2866 - 0.001 \times (T - T_{\text{r}}) + 1.745 \times 10^{-7} \times (T - T_{\text{r}})^2 - 3.03 \times 10^{-9} \times (T - T_{\text{r}})^3 \quad (1)$$

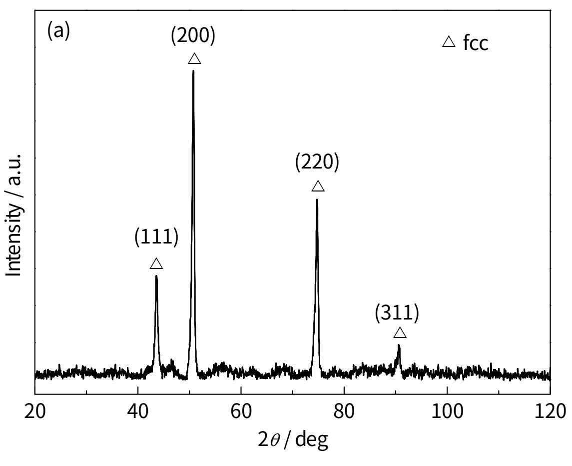
其中，E_{SHE}为标准氢电位，E_{obs}为实测的电极电位，T为实验温度 (300 ℃)，T_{r}为室温 (25 ℃)。

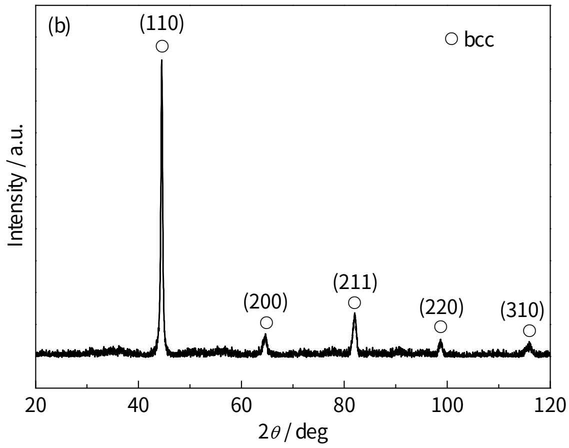
3 结果与讨论

3.1 3种高熵合金的组织结构观察

图1为$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$，$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$和TaNbHfZrTi 3种高熵合金的XRD谱。由图可知，3种高熵合金均由单一的相构成，其中$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$高熵合金为fcc结构，$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$和TaNbHfZrTi高熵合金为bcc结构。通过计算，3种高熵合金的晶格常数分别为0.3587，0.2877和0.3401 nm。

图2为$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$，$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$和TaNbHfZrTi 3种高熵合金铸态组织的SEM像，其化学成分分析见表1~3。由图2a可知，$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$高熵合金为典型的枝晶组织，其中黑色部分为枝晶相 (DR)，白色部分为枝晶间相 (ID)。从表1的EDS分析结果可知，枝晶为富Cr和富Fe相，枝晶间相为富Ni和富Ti相。由图2b可知，$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$合金的晶粒内部和晶界处存在成分偏析，但从EDS的分析结果来看，成分偏析不





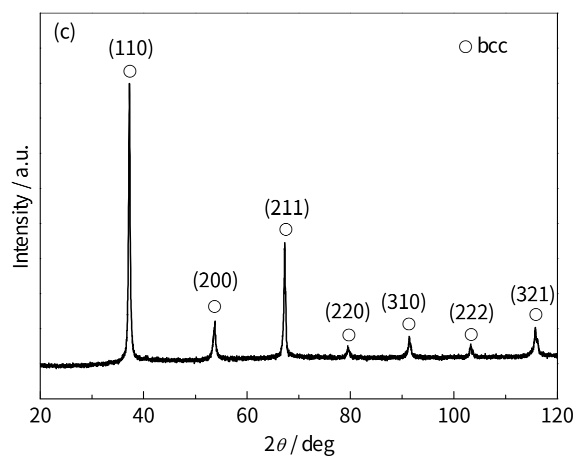


图1 3种高熵合金的XRD谱

Fig.1 XRD patterns of $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ (a), $AlCoCrFeNiSi_{0.1}$ (b) and TaNbHfZrTi (c) alloys

明显。在晶粒内部，A区域的Al，Ni和Si含量稍微高一些，B区域的Cr和Fe含量稍微高一些。晶界处与晶粒内部相比，晶界处的Al含量低而Cr和Si含量稍高。由图2c可知，TaNbHfZrTi高熵合金的铸态组织也是典型的枝晶组织，且枝晶较为粗大。从EDS的分析结果来看，枝晶相为富Ta和富Nb相，枝晶间相为富Hf，富Zr和富Ti相。由于TaNbHfZrTi合金的熔点较高 (约为2249 ℃[10])，其铸态组织中存在很多微小的缩孔。

3.2 高温电化学行为

图3为4种材料在300 ℃高温水中的动电位极化曲线。可以看出，690TT合金的腐蚀电位最高，在自腐蚀电位时690TT合金处于自钝化状态。

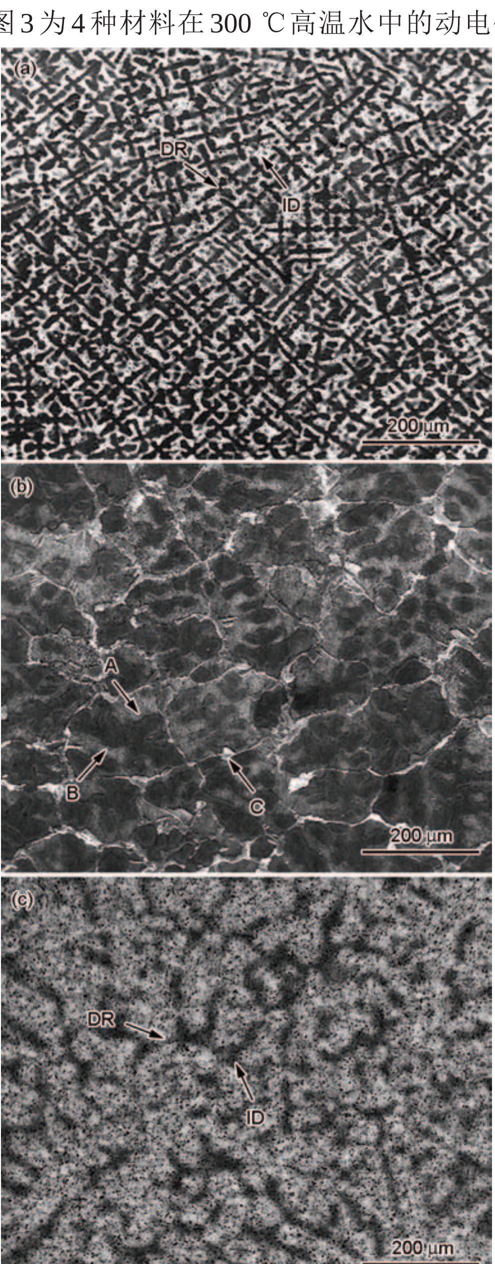


图2 $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$，$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$ 和TaNbHfZrTi合金的SEM像

Fig.2 SEM images of $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ (a), $AlCoCrFeNiSi_{0.1}$ (b) and TaNbHfZrTi (c) alloys

表1 $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ 合金化学成分的EDS分析结果

Table 1 Chemical compositions of $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ alloy by EDS analysis

(atomic fraction / %)

Region	Co	Cr	Fe	Ni	Ti	Mo
Nominal	26.75	18.75	18.75	26.75	8.00	1.00
DR	26.82	19.28	20.46	26.52	5.83	1.09
ID	26.02	10.34	12.77	32.48	17.64	0.75

表2 $AlCoCrFeNiSi_{0.1}$ 高熵合金化学成分的EDS分析结果

Table 2 Chemical compositions of $AlCoCrFeNiSi_{0.1}$ alloy by EDS analysis

(atomic fraction / %)

Region	Al	Co	Cr	Fe	Ni	Si
Nominal	19.60	19.60	19.60	19.60	19.60	2.00
A	20.34	19.49	18.54	20.10	19.64	1.90
B	18.44	19.81	20.39	21.66	18.18	1.53
C	16.56	20.36	21.01	21.13	18.21	2.73

表3 TaNbHfZrTi合金化学成分的EDS分析结果

Table 3 Chemical compositions of TaNbHfZrTi alloy by EDS analysis

(atomic fraction / %)

Region	Ta	Nb	Hf	Zr	Ti
Nominal	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
DR	24.40	18.68	23.40	16.55	16.97
ID	14.94	15.32	24.58	24.38	20.78

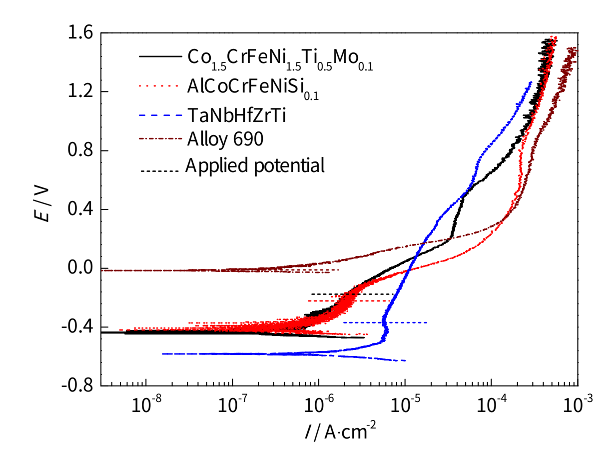
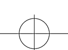


图3 不同材料在300 ℃高温水中的动电位极化曲线

Fig.3 Potentiodynamic polarization curves for different materials in high temperature water at 300 ℃ (DO=100 μg/kg, scan rate=0.5 mV/s)



$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$和$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$合金具有相近的腐蚀电位和钝化电流密度,但钝化区间较窄;TaNbHfZrTi合金腐蚀电位最低,并出现了明显的钝化现象。根据Ni,Cr和Fe的电位-pH图[11]可知,Ni,Cr和Fe均处于氧化态,即以NiO,Cr_2O_3和Fe_2O_3的形式存在。以上4种材料在划伤过程中的施加电位如图3中的虚线所示。

图4为4种材料在划伤前后的暂态电流密度(I)随时间的变化曲线。可以看出,在划伤开始时由于阳极氧化反应的进行使得暂态电流密度突然增加,之后随着再钝化过程的不断进行暂态电流密度不断降低。

Wang等[12]发现690TT合金在DO<10 μg/kg条件下氧化膜生长初期(2.37 s内)按照位置交换模型进行生长,再钝化过程第二阶段氧化膜主要按照高场离子传导模型进行生长。依据高场离子传导模型[13],Burstein等[14]通过快速划伤电极的方法发现lg$I$与积分电量密度Q的倒数(1/Q)存在以下关系:

$$\lg I(t) = \lg A + \frac{cBV}{Q(t)} \tag{2}$$

其中,I为暂态电流密度,t为划伤后的时间,A和B为与离子迁移活化能相关的常量,V为氧化膜上的电位降,c为与材料相关的常量($c=zF\rho/(2.3M)$),其中z为金属离子的电荷数,F为Faraday常数,ρ为氧化膜的密度,M为氧化膜的分子质量)。再钝化动力学参数cBV可以通过计算lg$I$-1/Q图像中线性部分的斜率而得到。研究人员[15-17]研究了690合金和不锈钢材料的再钝化动力学,并通过应力腐蚀实验和电化学数据对比发现材料的应力腐蚀敏感性随着cBV值的增大而提高,指出cBV值可以很好地反映在不同环境下材料的再钝化动力学关系和应力腐蚀敏感性的大小。本课题组[11]在高温高压水中首次实现并采用快速划伤电极技术研究了800合金在模拟核电一回路高温高压水中的再钝化行为,发现在不同水化学环境中cBV值的变化趋势与应力腐蚀裂纹扩展速率的变化趋势相吻合,并指出通过快速划伤电极技术研究材料的再钝化动力学可以快速、经济的评价核用材料在高温高压水中的应力腐蚀敏感性。图5为4种材料在划伤开始后的lg$I$与(1/Q)的变化曲线。通过计算图5中lg$I$-1/Q线性部分的斜率,可以获得不同材料在300 ℃高温水中的cBV值(图6)。

由图6可看出,相比于690TT合金,$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$合金的cBV值更高,$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$和TaNbHfZrTi合金的$cBV$值低于690TT合金的,并且TaNbHfZrTi合金具有最低的cBV值。所以可以得出$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$,$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$,TaNbHfZrTi和690TT合金的再钝化速度关系为:TaNbHfZrTi>

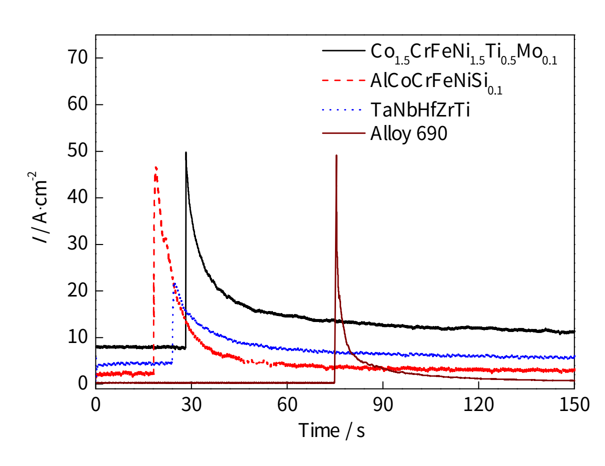


图4 不同材料在划伤过程中的暂态电流密度变化曲线

Fig.4 Variations of transient current density of different materials during the scratching test in high temperature water with DO=100 μg/kg at 300 ℃

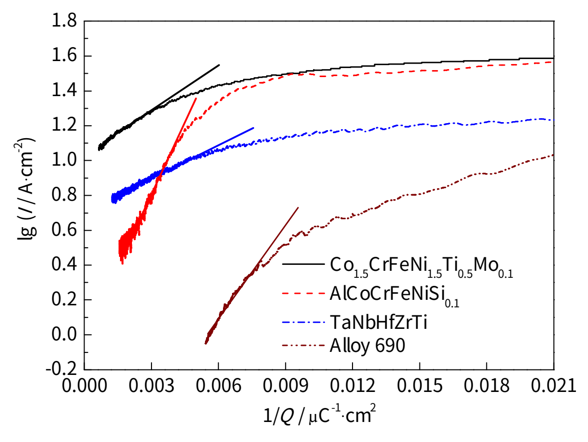


图5 暂态电流密度I的对数与积分电量密度的倒数1/Q的关系曲线

Fig.5 Curves of transient current density I *vs* the reciprocal of charged density 1/Q for different materials in high temperature water with DO=100 μg/kg at 300 ℃

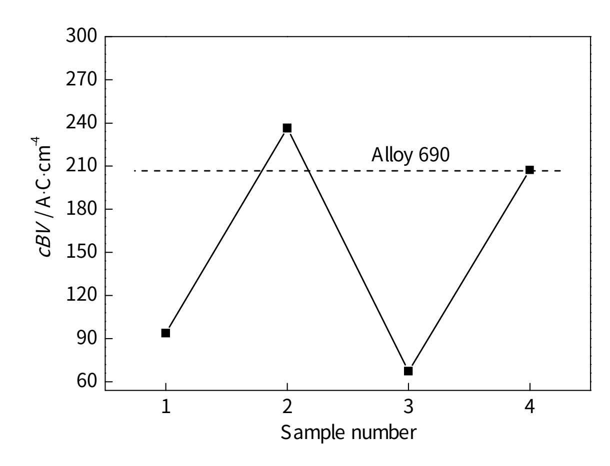
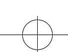


图6 不同材料在300 ℃下的cBV值

Fig.6 cBV values of different materials in high temperature water with DO=100 μg/kg at 300 ℃



$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$ > 690TT > $AlCoCrFeNiSi_{0.1}$。换句话说，两种高熵合金TaNbHfZrTi和$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$比690TT合金和另一种高熵合金$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$具有更强的氧化膜修复能力。根据以上电化学结果可以推知，$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$，$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$，TaNbHfZrTi和690TT合金的应力腐蚀敏感性从低到高的顺序为：TaNbHfZrTi<$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$<690TT<$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$。即两种高熵合金TaNbHfZrTi和$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$比690TT合金与另一种高熵合金$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$具有更好的耐应力腐蚀能力。以这类高熵合金制备的核电部件或者涂层材料在核电高温高压水服役过程中具有更高的安全性。

4 结论

(1) $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$，$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$和TaNbHfZrTi 3种高熵合金由单一的相组成，$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$为fcc结构，$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$和TaNbHfZrTi为bcc结构。

(2) $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$合金铸态组织为枝晶结构，枝晶为富Cr和富Fe相，枝晶间相为富Ni和富Ti相。$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$合金的晶粒内部和晶界处存在较小的成分差异。TaNbHfZrTi合金铸态组织为枝晶结构，枝晶为富Ta和富Nb相，枝晶间相为富Hf，富Zr和富Ti相。

(3) TaNbHfZrTi和$Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1}$高熵合金比690TT和$AlCoCrFeNiSi_{0.1}$高熵合金在核电高温高压水中具有更好的耐应力腐蚀能力。

参考文献

[1] Yeh J W, Chen S K, Lin S J, et al. Nanostructured high entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes [J]. Adv. Eng. Mater., 2004, 6: 299

[2] Liu Y, Li Y X, Chen X, et al. High-entropy alloy with multi-principal elements—state of the art [J]. Mater. Rev., 2006, 20: 4
(刘源, 李言祥, 陈祥等. 多主元高熵合金研究进展 [J]. 材料导报, 2006, 20: 4)

[3] Murty B S, Yeh J W, Ranganathan S. High-entropy Alloys [M]. London: Butterworth-Heinemann, 2014

[4] Chen Y Y, Duval T, Hung U D, et al. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel [J]. Corros. Sci., 2005, 47: 2257

[5] Hsu Y J, Chiang W C, Wu J K. Corrosion behavior of $FeCoNiCrCu_x$ high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution [J]. Mater. Chem. Phys., 2005, 92: 112

[6] Chou Y L, Yeh J W, Shih H C. The effect of molybdenum on the corrosion behaviour of the high-entropy alloys $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_x$ in aqueous environments [J]. Corros. Sci., 2010, 52: 2571

[7] Liu Y, Cheng C, Shang J, et al. Oxidation behavior of high-entropy alloys $Al_xCoCrFeNi$ (x= 0.15, 0.4) in supercritical water and comparison with HR3C steel [J]. Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2015, 25: 1341

[8] Bosch R W, Schepers B, Vankeerberghen M. Development of a scratch test in an autoclave for the measurement of repassivation kinetics of stainless steel in high temperature high pressure water [J]. Electrochim. Acta, 2004, 49: 3029

[9] Macdonald D D, Scott A C, Wentrcek P. External reference electrodes for use in high temperature aqueous systems [J]. J. Electrochem. Soc., 1979, 126: 908

[10] Senkov O N, Scott J M, Senkova S V, et al. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy [J]. J. Alloy. Compd., 2011, 509: 6043

[11] Wang J, Han E-H, Wang J. The repassivation kinetics study of Alloy 800 in high-temperature pressurized water [J]. Electrochem. Commun., 2015, 60: 100

[12] Wang J, Li X, Wang J, et al. Development of a scratch electrode system in high temperature high pressure water [J]. Corros. Sci., 2015, 95: 125

[13] Cabrera N, Mott N F. Theory of the oxidation of metals [J]. Rep. Prog. Phys., 1949, 12: 163

[14] Burstein G T, Marshall P I. Growth of passivating films on scratched 304L stainless steel in alkaline solution [J]. Corros. Sci., 1983, 23: 125

[15] Cho E A, Kim C K, Kim J S, et al. Quantitative analysis of repassivation kinetics of ferritic stainless steels based on the high field ion conduction model [J]. Electrochim. Acta, 2000, 45: 1933

[16] Ahn S, Shankar Rao V, Kwon H, et al. Effects of PbO on the repassivation kinetics of alloy 690 [J]. Corros. Sci., 2006, 48: 1137

[17] Kwon H S, Cho E A, Yeom K A. Prediction of stress corrosion cracking susceptibility of stainless steels based on repassivation kinetics [J]. Corrosion, 2000, 56: 32

